

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Mai 2002 (23.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/40578 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08J 5/18**, C08K  
13/02, C08L 29/14 // (C08K 13/02, 3:00, 5:00)

(74) Anwalt: **REIMANN, Wolfgang**; Pekrunstr. 62, 12685  
Berlin (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/04277

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AU, BG, BR, CA,  
CN, CU, CZ, DZ, EE, ES, GE, HR, HU, ID, IL, IN, JP,  
KR, LT, LV, MA, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, SG, SI, SK,  
UA, US, UZ, YU, ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. November 2001 (14.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): eurasisches Patent (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 57 029.1 17. November 2000 (17.11.2000) DE  
101 47 695.7 27. September 2001 (27.09.2001) DE

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **GESIMAT GMBH** [DE/DE]; Köpenicker  
Strasse 325, 12555 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRAFT, Alexander**  
[DE/DE]; Wendenschlossstrasse 324A, 12557 Berlin (DE).  
**HECKNER, Karl-Heinz** [DE/DE]; Wendenschlossstrasse  
312A, 12557 Berlin (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ION-CONDUCTING POLYVINYL ACETAL FILM

(54) Bezeichnung: IONENLEITENDE POLYVINYLLACETALFOLIE

(57) Abstract: The invention relates to the composition and the production of an optically transparent, mechanically stable, elastic, thermoplastic polyvinyl acetal film containing plasticisers, preferably a polyvinyl butyral film, whose mechanical and inventive ion-conducting properties enable it to be used as an electrolyte in electrochromic systems and at the same time, as an intermediate layer for a multilayer glass. Use of the film in lithium ion batteries is also possible. The inventive film can be processed using efficient and economical laminating methods, due to its thermoplastic properties.

(57) Zusammenfassung: Es wird die Zusammensetzung und Herstellung einer optisch transparenten, mechanisch stabilen, elastischen, thermoplastischen, weichmacherhaltigen Polyvinylacetalfolie vorzugsweise einer Polyvinylbutyralfolie angegeben, die aufgrund ihrer mechanischen und erfindungsgemäßen ionenleitenden Eigenschaften sowohl als Elektrolyt in elektrochromen Systemen als auch gleichzeitig als Zwischenschicht für ein Verbundsicherheitsglas verwendet werden kann. Der Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien ist ebenfalls möglich. Aufgrund ihrer thermoplastischen Eigenschaften kann sie mit effizienten und kostengünstigen Laminierverfahren verarbeitet werden.



WO 02/40578 A1

## **Ionenleitende Polyvinylacetalfolie**

### **Erfindungsbeschreibung**

5

Die Erfindung beschreibt die Zusammensetzung und Herstellung einer weichmacherhaltigen Polyvinylacetalfolie vorzugsweise einer Polyvinylbutyralfolie, die aufgrund ihrer erfindungsgemäßen ionenleitenden Eigenschaften als Elektrolyt in elektrochromen Systemen eingesetzt werden kann. Aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften und ihrer Haftfestigkeit auf Glas kann sie auch als Zwischenschicht für ein Verbundsicherheitsglas verwendet werden, wodurch elektrochrome Scheibenverbünde Eigenschaften von Verbundsicherheitsglas erhalten. Der Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien ist ebenfalls möglich. Aufgrund ihrer thermoplastischen Eigenschaften kann sie mit effizienten und kostengünstigen Laminierverfahren

10 verarbeitet werden.

15

Ionenleitende Polymere werden bei verschiedenen Anwendungen elektrochemischer Techniken eingesetzt. Das sind z.B. Elektrolyseverfahren mit getrennten Elektrodenräumen, wie die Chlor-Alkali-Elektrolyse, Elektrodialyse, Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzelle) und die Herstellung von Batterien (z.B.

20 Li-Ionen-Batterien) oder elektrochromen Systemen. Wichtig ist in allen Fällen, daß die Ionenleiter eine sehr geringe elektronische Leitfähigkeit, aber eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit aufweisen.

25

Besondere Anforderungen werden an ionenleitende Polymere für den Einsatz in elektrochromen Systemen gestellt. Elektrochrome Systeme sind Anordnungen, deren Durchlässigkeit für elektromagnetische Strahlung hauptsächlich im sichtbaren und infraroten Spektralbereich durch Anlegen einer Gleichspannung verändert werden kann. Dabei befinden sich zwischen 2 Elektroden, von denen mindestens eine transparent ist, elektrochrome Substanzen und ein Elektrolyt. Elektrochrome Substanzen sind Stoffe, welche bei der Aufnahme und Abgabe von elektrischen

30 Ladungen ihre optischen Eigenschaften ändern. Diese elektrochromen Substanzen können sich als Film auf den Elektroden befinden und/oder in Elektrolyten gelöst vorliegen. In elektrochromen Systemen verwendete ionenleitende Polymere müssen deshalb zusätzlich zu den Eigenschaften, die z.B. bei der Verwendung in Batterien und Brennstoffzellen gefordert werden, in der Regel eine hohe optische

35 Transparenz aufweisen.

Bisher wurden nach dem Stand der Technik verschiedene Elektrolyte für den Einsatz in elektrochromen Anordnungen vorgeschlagen. So kann im einfachsten Fall ein flüssiger Elektrolyt verwendet werden. Dieser flüssige Elektrolyt besteht aus einem polaren Lösungsmittel bzw. einer Mischung mehrerer polarer Lösungsmittel und mindestens einem darin dissoziierten Leitsalz. Ein Beispiel eines solchen flüssigen organischen Elektrolyten ist z.B. in der Patentanmeldung WO96/18215 angeführt, in der die Mischung der Lösungsmittel Ethylencarbonat und  $\gamma$ -Valerolacton und ein in dieser Mischung aufgelöstes Alkalimetall- oder Ammoniumsalz zum Einsatz als Elektrolyt für Batterien, Kondensatoren oder elektrochrome Displays beschrieben wird. Da diese flüssigen Medien aber für viele Anwendungsfälle der Elektrochromie und der anderen oben genannten Anwendungen, vor allem aus Gründen des Auslaufens bei Zerstörung des Objekts, nicht geeignet sind, stellt man durch Zugabe von Gelbildnern oder von in dem flüssigen Elektrolyten löslichen Polymeren Gelelektrolyte her. Wasserlösliche Polymere sind z.B. Polyacrylsäure, Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyethylenoxid (PEO) oder Polyvinylalkohol. Als Gelbildner werden in polaren organischen Lösungsmitteln nach dem Stand der Technik oft Polymere wie beispielsweise Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyacrylnitril (PAN), eingesetzt.

Eine weitere wichtige Gruppe von Elektrolyten sind Festelektrolyte. Festelektrolyte können sowohl organische Polymere als auch anorganische Stoffe sein. Als Polymere für Festelektrolyte werden z.B. Polyethylenoxid (PEO) dotiert mit einem Leitsalz, aber ohne Weichmacher bzw. flüssigem Lösungsmittel, aber auch insbesondere vernetzte und dadurch ein Lösungsmittel zwar aufnehmende, aber in ihm nicht mehr lösliche Stoffe verwendet. Ein bekannter polymerer vernetzter Festelektrolyt ist z.B. Nafion<sup>®</sup> der Firma DuPont. Ein anderer bekannter vernetzter Festelektrolyt ist mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, in welches durch Sulfonierung Sulfonsäuregruppen eingebaut wurden. Die meisten gegenwärtig kommerziell angebotenen Ionenaustauscher bestehen aus diesem Material.

Besonders vorteilhaft wären Festelektrolyte, die in Folienform herstellbar, lagerbar und thermoplastisch verarbeitbar sind. Vernetzte Polymere sind aber in der Regel nicht mehr thermoplastisch verarbeitbar. Nichtvernetzte polymere Festelektrolyte, die ohne Weichmacher hergestellt werden, haben eine für die praktische Anwendung viel zu geringe Ionenleitfähigkeit.

Damit es möglich ist, moderne Laminiertechniken zur Herstellung elektrochromer Elemente verwenden zu können, müssen thermoplastische, optisch transparente,

ionenleitende Polymere möglichst in Form einer mechanisch stabilen, selbsttragenden Folie zur Verfügung gestellt werden.

Es werden nach dem Stand der Technik einige Polymerelektrolyte für den Einsatz in elektrochromen Systemen und anderen oben genannten elektrochemischen Anordnungen vorgeschlagen, die aber neben Vorteilen oft auch Nachteile, wie mangelnde UV-Stabilität, thermische, chemische und elektrochemische Instabilität, aufweisen. Keiner dieser Elektrolyte kann sowohl für elektrochrome Systeme als auch als Zwischenschicht für Verbundsicherheitsglas verwendet werden.

Die Zwischenschicht bei nicht elektrochromen Verbundsicherheitsglas besteht nach dem Stand der Technik in der überwiegenden Zahl der Fälle aus weichmacherhaltigem Polyvinylbutyral. Polyvinylbutyral gehört zur Gruppe der Polyvinylacetale und ist chemisch eigentlich ein Kopolymer: Poly-(vinylbutyral-co-vinylalkohol-co-vinylacetat). Es wird in der technischen Umgangssprache jedoch meist einfach Polyvinylbutyral oder kurz PVB genannt. Das für Verbundsicherheitsglas eingesetzte Polyvinylbutyral enthält in der Regel etwa 80% Butyral-, 18% Hydroxyl- und ca. 2% Acetatgruppen.

Die Verwendung einer erfindungsgemäßen optisch transparenten, mechanisch stabilen, selbsttragenden, weichmacherhaltigen und ionenleitenden Folie aus weichmacherhaltigem Polyvinylbutyral ermöglicht es, daß die zur Herstellung von Verbundsicherheitsglas üblichen Techniken und Vorrichtungen auch zur Herstellung von elektrochromen Scheibenverbänden verwendet werden können. Die erfindungsgemäße ionenleitende Polyvinylbutyralfolie weist nicht nur die für die Elektrochromie nötige Ionenleitfähigkeit, sondern auch die für ein Verbundsicherheitsglas notwendigen Eigenschaften, wie mechanische Stabilität, hohe Haftfestigkeit an Glas und hohe Reiß- und Dehnfestigkeit, auf. Dadurch wird es möglich, Glasverbünde herzustellen, die die Eigenschaften der Änderung der Lichtdurchlässigkeit mit denen des Splitterschutzes kombinieren. Ein solcher Polymerelektrolyt auf Basis von Polyvinylbutyral ist bis heute nicht bekannt.

Weitere vorteilhafte Eigenschaften des weichmacherhaltigen Polyvinylbutyrals sind die gute Transparenz, Lichtbeständigkeit, Elastizität und die optimale Haftung an Glas. Polyvinylbutyral und andere Polyvinylacetale sind ungiftig.

Beim Einsatz von Polyvinylbutyral als Werkstoff ist in der Regel ein Weichmacherzusatz zur Erhöhung der Zähigkeit und Haftfestigkeit notwendig. Der Einsatz dieser weichmacherhaltigen Polyvinylbutyralfolien zur Herstellung von Verbundsicherheitsglas ist Stand der Technik. Typische Weichmacher sind zum Beispiel in den Patentschriften US4144217 und US4970253 beschrieben. Als Weichmacher werden dabei beispielsweise Ester von mehrwertigen Säuren mit mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Di-n-hexyladipat, Dibutylsebazat oder Dioctylphthalat, Ester der Phosphorsäure oder Ester von aliphatischen Diolen mit Carbonsäuren verwendet.

Ein Standardverbundsicherheitsglas besteht aus 2 Glasscheiben, die mit einer weichmacherhaltigen Polyvinylbutyralfolie verbunden sind, wobei gegebenenfalls eine Glasscheibe durch eine Kunststoffscheibe ersetzt sein kann. Bei mechanischer Einwirkung auf dieses Verbundsicherheitsglas werden 2 Anforderungen durch das Verbundsicherheitsglas erfüllt: Zum einen wird die einwirkende mechanische Energie zum Teil elastisch absorbiert und zum anderen bleiben die entstehenden Glassplitter an der Polyvinylbutyralfolie haften. Einsatzgebiete des Verbundsicherheitsglases sind vor allem der Architektur- und Kraftfahrzeugbereich. In letzterem werden insbesondere die Windschutzscheiben als Verbundsicherheitsglas gefertigt. Die Herstellung einer solchen Windschutzscheibe kann z.B. in folgenden Schritten erfolgen: Zusammenlegen der beiden Glasscheiben und der weichmacherhaltigen Polyvinylbutyralfolie, Entlüften und Vorverbund, Laminieren des Verbundes in einem Autoklaven bei einem Druck von etwa 12 bar und einer Temperatur von etwa 140°C. Bei speziellen Anwendungen, wie z.B. bei Verbundpanzergläsern, werden auch Mehrfachverbünde hergestellt, also Scheibenverbände, die aus mehr als 2 tragenden Glas- bzw. Kunststoffscheiben bestehen.

Die Herstellung der kommerziell erhältlichen, weichmacherhaltigen Polyvinylbutyralfolie geschieht in der Regel durch Extrudieren, wie zum Beispiel in der Patentschrift US 5886075 beschrieben. Dabei werden das Polyvinylbutyralpulver, Weichmacher und gegebenenfalls weitere Zusätze vermischt und dann bei Temperaturen oberhalb 150°C zu einer Folie extrudiert.

Die zur Zeit nach dem Stand der Technik hergestellten weichmacherhaltigen Polyvinylbutyralfolien weisen keine Ionenleitfähigkeit auf und können deshalb nicht als Polymerelektrolyt in elektrochromen Scheibenverbänden eingesetzt werden.

135 Der Stand der Technik läßt sich wie folgt zusammenfassen: Herkömmliche, nach dem Stand der Technik hergestellte Polyvinylbutyralfolien sind nicht ionenleitend und deshalb nicht als Polymerelektrolyt einsetzbar. Alle bisherigen Versuche, Polyvinylbutyral ionenleitend zu machen, haben nicht zu mechanisch stabilen, elastischen, ionenleitenden Folien geführt.

140 Ziel der Erfindung ist die Schaffung einer ionenleitenden Polyvinylacetalfolie vorzugsweise einer Polyvinylbutyralfolie, die eine hinreichende Ionenleitfähigkeit mit der mechanischen Stabilität, Zähigkeit und Haftfestigkeit einer herkömmlichen Polyvinylbutyralfolie verbindet.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Zusammensetzung einer  
145 ionenleitenden Polyvinylacetalfolie, vorzugsweise einer Polyvinylbutyralfolie anzugeben, durch die es möglich wird, elektrochrome Scheibenverbünde zu fertigen, die gleichzeitig die Anforderungen eines Verbundsicherheitsglases erfüllen. Des weiteren werden Verfahren zur Herstellung einer solchen ionenleitenden Polyvinylacetalfolie vorzugsweise einer Polyvinylbutyralfolie angegeben. Die erfindungsgemäße ionenleitende Polyvinylbutyralfolie kann aber auch in anderen  
150 Anwendungen insbesondere in Lithium-Ionen-Batterien als Polymerelektrolyt verwendet werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die optisch transparente, mechanisch stabile, thermoplastische, elastische, weichmacherhaltige Polyvinyl-  
155 butyralfolie, mit in Ionen dissoziierbaren Salzen so modifiziert wird, daß sie eine Ionenleitfähigkeit größer  $10^{-8}$  S/cm aufweist. Überraschender Weise ist bei elektrochromen Scheibenverbänden mit Polymerelektrolyten größerer Fläche und deren Ionenleitfähigkeit größer  $10^{-8}$  S/cm beträgt, ein hinreichend schnelles Schalten gegeben.

160 Die physikalische Interpretation dieser physikalischen Erscheinung ist in der Beziehung zwischen der Ionenleitfähigkeit des Polymerelektrolyten und der elektronischen Leitfähigkeit der transparenten leitfähigen Oxidschichten, die als Ansteuer-  
elektroden dienen, zu suchen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die ionische Leitfähigkeit des Polymers von der Dielektrizitätszahl, der Salzkonzentration und  
165 der Viskosität des Mediums abhängt. Für die Schaltgeschwindigkeit elektrochromer Elemente ist aber auch der wesentliche Einfluß der elektronischen Leitfähigkeit der als Ansteuer-  
elektroden dienenden transparenten Oxidschichten von

Bedeutung. Diese ist mindestens zwei Größenordnungen niedriger als die der Metalle.

- 170 Daraus resultiert, daß bei großen elektrochromen Scheibenverbünden, z.B. im Architekturbereich, von 1 m x 2 m der Spannungsabfall in den transparenten leitfähigen Schichten für die Schaltgeschwindigkeit maßgeblich wird und über den Einfluß der Ionenleitfähigkeit des Polymerelektrolyten dominiert.

- 175 In der erfindungsgemäßen Ausführung wird Polyvinylbutyral zur Herstellung der optisch transparenten, mechanisch stabilen, elastischen, thermoplastischen, weichmacherhaltigen Polyvinylacetalfolie verwendet. Polyvinylbutyral ist das mit Abstand am häufigsten verwendete Polyvinylacetal, und sein Einsatz als Zwischenschicht für Verbundsicherheitsglas hat sich allgemein durchgesetzt.

- 180 Erfindungsgemäß werden als Weichmacher oder Komponente(n) eines Weichmachergemisches organische Flüssigkeiten mit einer Dielektrizitätszahl größer 3 und einem Siedepunkt größer 150°C, vorzugsweise größer 200°C, verwendet. Diese Substanzen sind in der Lage, die Leitsalze in der nötigen Konzentration aufzunehmen. Aufgrund ihres hohen Siedepunktes ist es möglich, die Folie thermoplastisch zu verarbeiten. Außerdem ist ein hoher Siedepunkt wichtig für die Langzeitstabilität elektrochromer Elemente.

- 185 Der Weichmacheranteil beträgt 20 bis 70 Masse% vorzugsweise 20 bis 45 Masse% an der Gesamtmasse der Folie. Bei tieferen Weichmachergehalten sind die Elastizität und Ionenleitfähigkeit der Polyvinylbutyralfolie zu gering für eine sinnvolle praktische Anwendung, während bei höheren Weichmachergehalten keine mechanisch stabile Folie mehr erhalten wird.

- 190 Erfindungsgemäß werden im Weichmacher oder Weichmachergemisch der optisch transparenten, mechanisch stabilen, elastischen, thermoplastischen, weichmacherhaltigen und ionenleitenden Polyvinylbutyralfolie Leitsalze im Konzentrationsbereich zwischen 0,01 mol/l bis 5 mol/l gelöst.

- 195 Die durch die Dissoziation der Leitsalze entstehenden Ionen sorgen für die erfindungsgemäße Ionenleitfähigkeit der Folie.

In einer erfindungsgemäßen Ausführung werden als Leitsalz für die optisch transparente, mechanisch stabile, thermoplastische, weichmacherhaltige und ionenleitende Polyvinylacetalfolie Alkalimetall- oder Ammoniumsalze verwendet.

200 Der Einsatz von einwertigen Alkalimetall- oder Ammoniumionen ist besonders günstig, da sie einerseits eine hohe Ionenbeweglichkeit aufweisen und andererseits bei den Schaltprozessen gut in elektrochrome Schichten ein- und ausgebaut werden können. Unter diesen Aspekten sind Lithium- oder Kaliumsalze besonders geeignet. Als Lithiumsalz für die ionenleitende Polyvinylacetalfolie werden vorzugsweise  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  oder Mischungen dieser Salze verwendet. Diese Salze sind besonders gut geeignet, da sie sich gut in den in Frage kommenden Weichmachern lösen, ihre Anionen elektrochemisch relativ stabil sind, und diese Salze kommerziell verfügbar sind.

Erfindungsgemäß werden als organische Flüssigkeit mit Dielektrizitätszahl größer 3 und einem Siedepunkt größer  $150^\circ\text{C}$  für die ionenleitende Polyvinylbutyralfolie Substanzen aus den Gruppen der Ketone, Alkylpyrrolidone, Alkylencarbonate, Lactone, Dimethylalkylamide, Nitroaliphaten, Nitroaromaten, aliphatische Nitrile, Ester von Dicarbonsäuren, Ester der Phosphorsäure, Carbonsäureester und Alkylether bzw. Mischungen aus diesen Substanzklassen verwendet. Stoffe aus diesen Substanzklassen weisen eine ausreichend hohe Polarität auf, um geeignete Leitsalze auflösen zu können und außerdem einen ausreichend hohen Siedepunkt, so daß eine Laminierung der entstehenden Folie unter erhöhter Temperatur durchgeführt werden kann.

Erfindungsgemäß wird die optisch transparente, mechanisch stabile, elastische, thermoplastische, weichmacherhaltige und ionenleitfähige Polyvinylbutyralfolie durch Extrusion hergestellt. Extrusionsverfahren sind in der Kunststofftechnik bevorzugt, da damit kostengünstig und in hoher Produktivität Folien ohne Einsatz von Hilfslösungsmitteln hergestellt werden können. Erfindungsgemäß wird das Leitsalz im Weichmacher vor Durchführung der Extrusion aufgelöst. Damit ist eine besonders gute Verteilung der für die Ionenleitfähigkeit sorgenden Ionen in der Polymerfolie möglich. Mit der Extrusionstechnik können ionenleitende Polyvinylacetalfolien hoher Qualität und optischer Homogenität hergestellt werden.

In einer anderen erfindungsgemäßen Ausführung erfolgt die Herstellung der optisch transparenten, mechanisch stabilen, elastischen, thermoplastischen, weichmacherhaltigen und ionenleitenden Polyvinylbutyralfolie durch Einlegen einer kommerziell erhältlichen, nicht ionenleitenden Polyvinylbutyralfolie in geeignete erfindungsgemäße Weichmacher oder Weichmachergemische mit den darin gelösten Leitsalzen.



Bei diesem Verfahren erfolgt eine Eindiffusion der erfindungsgemäßen Weichma-  
235 chersubstanzen mit den erfindungsgemäßen Leitsalzen in die bestehende, nicht  
ionenleitende Polyvinylbutyralfolie, wodurch diese ionenleitend wird.

Als Weichmacher bei diesem Verfahren werden vorzugsweise niedermolekulare  
organische Flüssigkeiten mit hoher Dielektrizitätszahl verwendet, beispielsweise  
niedermolekulare Lactone und Alkylencarbonate, wie z.B. Ethylencarbonat oder  
240 Propylencarbonat. Da die für dieses Verfahren geeigneten Weichmacher  
Polyvinylacetale auflösen können, wird der Vorgang der Eindiffusion vorzugsweise  
bei Temperaturen durchgeführt, bei denen das Polyvinylbutyral nur wenig gelöst  
wird, der Weichmacher aber bereits in die Folie eindringen kann. Diese Tempera-  
turen können sich für verschiedene Weichmacher stark unterscheiden und liegen  
245 oft deutlich unterhalb 20°C.

Erfindungsgemäß kann die Herstellung der optisch transparenten, mechanisch  
stabilen, elastischen, thermoplastischen, weichmacherhaltigen und ionenleitenden  
Polyvinylbutyralfolie auch in einem Gießverfahren erfolgen, wobei die Bestandteile  
der Folie in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch auf-  
250 gelöst und auf eine Unterlage gegossen werden, wonach eine Entfernung des  
leichtflüchtigen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches durch Verdunstung  
gegebenenfalls mit thermischer Unterstützung erfolgt. Dieser Vorgang kann so-  
lange wiederholt werden, bis eine Folie gewünschter Dicke erhalten wird. Bevor-  
zugte Lösungsmittel für diesen Zweck sind Alkohole wie zum Beispiel Methanol,  
255 Ethanol oder Isopropanol.

## Schutzansprüche

- 260 1. Optisch transparente, mechanisch stabile, elastische, thermoplastische, weichmacherhaltige Polyvinylacetalfolie, die sich besonders für elektrochrome Verbundsicherheitsgläser eignet, **dadurch gekennzeichnet**, daß Polyvinylbutyral aus der Stoffgruppe der Polyvinylacetale als Folie so mit in Ionen dissoziierbaren Salzen modifiziert wird, daß die Folie eine Ionenleitfähigkeit größer  $10^{-8}$  S/cm aufweist.
- 265
- 270 2. Optisch transparente, mechanisch stabile, elastische, thermoplastische, weichmacherhaltige Polyvinylacetalfolie, die sich besonders für elektrochrome Verbundsicherheitsgläser eignet nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher oder Komponente eines Weichmachergemisches organische Flüssigkeiten mit einer Dielektrizitätszahl größer 3 und einem Siedepunkt größer  $150^{\circ}\text{C}$  verwendet werden und daß der Weichmacheranteil 20 bis 70 Masse% vorzugsweise 20-45 Masse% an der Gesamtmasse der Folie beträgt.
- 275
- 280 3. Optisch transparente, mechanisch stabile, elastische, thermoplastische, weichmacherhaltige Polyvinylacetalfolie, die sich besonders für elektrochrome Verbundsicherheitsgläser eignet nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Weichmacher oder Weichmachergemisch in Ionen dissoziierbare Salze im Konzentrationsbereich zwischen 0,01 mol/l bis 5 mol/l gelöst sind.
- 285
- 290 4. Optisch transparente, mechanisch stabile, elastische, thermoplastische, weichmacherhaltige Polyvinylacetalfolie, die sich besonders für elektrochrome Verbundsicherheitsgläser eignet nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als in Ionen dissoziierbare Salze Alkalimetall- oder Ammoniumsalze verwendet werden, wobei das Alkalimetallsalz vorzugsweise ein Kalium- oder Lithiumsalz ist und als Lithiumsalze vorzugsweise  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  oder Mischungen dieser Salze verwendet werden.

5. Optisch transparente, mechanisch stabile, elastische, thermoplastische, weichmacherhaltige Polyvinylacetatfolie, die sich besonders für elektrochrome Verbundsicherheitsgläser eignet nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Flüssigkeit Substanzen aus den Gruppen der Ketone, Alkylpyrrolidone, Alkylencarbonate, Lactone, Dimethylalkylamide, Nitroaliphaten, Nitroaromaten, aliphatische Nitrile, Dicarbonsäureester, Phosphorsäureester sowie der Carbonsäureester und Alkylether oder Mischungen aus diesen Substanzklassen verwendet werden.

6. Optisch transparente, mechanisch stabile, elastische, thermoplastische, weichmacherhaltige Polyvinylacetatfolie, die sich besonders für elektrochrome Verbundsicherheitsgläser eignet nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung dieser Folie

- a) durch Extrusion erfolgt, wobei vorzugsweise vor der Extrusion die in Ionen dissoziierbaren Salze im Weichmacher oder Weichmachergemisch aufgelöst werden,
- b) durch Einlegen einer nicht ionenleitenden Polyvinylbutyralfolie in Weichmacher oder Weichmachergemische mit den darin gelösten Leitsalzen erfolgt oder
- c) in einem Gießverfahren erfolgt, wobei die Bestandteile der Folie in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aufgelöst und auf eine Unterlage gegossen werden, wonach eine Entfernung des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches erfolgt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/04277

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J5/18 C08K13/02 C08L29/14 //(C08K13/02,3:00,5:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199225 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1992-203968 XP002193843 & JP 04 133209 A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD), 7 May 1992 (1992-05-07) abstract	1-6
X	GB 1 166 897 A (LIBBEY-OWENS-FORD) 15 October 1969 (1969-10-15) page 5; table II claims 1-12	1-3,5,6
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 March 2002

Date of mailing of the international search report

05/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/04277

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 617 078 A (HOECHST AG)  28 September 1994 (1994-09-28)  page 4, line 46 - line 55  table 1  claims 1-15</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-3,5,6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

International Application No  
 PCT/DE 01/04277

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 4133209	A	07-05-1992	JP 2591300 B2	19-03-1997
GB 1166897	A	15-10-1969	BE 697302 A	20-10-1967
			DE 1596884 A1	25-03-1971
			FR 1520267 A	05-04-1968
			LU 53480 A1	11-12-1968
			NL 6705778 A	26-10-1967
			SE 321061 B	23-02-1970
			US 3468749 A	23-09-1969
EP 0617078	A	28-09-1994	DE 4309638 A1	29-09-1994
			DE 59405281 D1	02-04-1998
			EP 0617078 A1	28-09-1994
			ES 2115093 T3	16-06-1998
			JP 7133392 A	23-05-1995
			US 5434207 A	18-07-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/04277

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08J5/18 C08K13/02 C08L29/14 //(C08K13/02,3:00,5:00)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J C08K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, EPO-Internal		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199225 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1992-203968 XP002193843 & JP 04 133209 A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD), 7. Mai 1992 (1992-05-07) Zusammenfassung	1-6
X	GB 1 166 897 A (LIBBEY-OWENS-FORD) 15. Oktober 1969 (1969-10-15) Seite 5; Tabelle II Ansprüche 1-12	1-3,5,6
--- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *L* altes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *I* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *C* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. März 2002		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 05/04/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Siemens, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/04277

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>EP 0 617 078 A (HOECHST AG)  28. September 1994 (1994-09-28)  Seite 4, Zeile 46 - Zeile 55  Tabelle 1  Ansprüche 1-15</p> <p>-----</p>	1-3,5,6



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/04277

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 4133209	A	07-05-1992	JP	2591300 B2	19-03-1997
GB 1166897	A	15-10-1969	BE	697302 A	20-10-1967
			DE	1596884 A1	25-03-1971
			FR	1520267 A	05-04-1968
			LU	53480 A1	11-12-1968
			NL	6705778 A	26-10-1967
			SE	321061 B	23-02-1970
			US	3468749 A	23-09-1969
EP 0617078	A	28-09-1994	DE	4309638 A1	29-09-1994
			DE	59405281 D1	02-04-1998
			EP	0617078 A1	28-09-1994
			ES	2115093 T3	16-06-1998
			JP	7133392 A	23-05-1995
			US	5434207 A	18-07-1995